

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-341530

(43)Date of publication of application : 27.11.2002

---

(51)Int.Cl. G03F 7/027  
C08F290/04  
G03F 7/038

---

(21)Application number : 2001-144016 (71)Applicant : TOKYO OHKA KOGYO CO LTD

(22)Date of filing : 14.05.2001 (72)Inventor : TAKANASHI HIROSHI  
KUDOU TOMOYA  
OBATA TAKEKAZU

---

### (54) NEGATIVE WATER-SOLUBLE PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION

#### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a negative water-soluble photosensitive resin composition which is a non-chromium photosensitive resin composition as a substitute for a conventional chromium-based water-soluble photosensitive resin composition, and in particular, which is preferably used for the formation of photomasks for etching metal substrates in the manufacture of shadow masks for CRTs, lead frames for IC chip mounting, or the like, and which has excellent water resistance of the film and durability against etching even though the composition can be developed with water.

SOLUTION: The negative water-soluble photosensitive resin composition contains (A) a water-soluble polymer containing a structure unit having carboxyl groups and a structural unit having at least one ethylenic double bond in the side chains, (B) a compound containing (meth)acrylamide methylene groups, which is obtained by the reaction of a compound having at least one alcoholic hydroxyl group in the molecule and, N-methylol (meth)acrylamide, C1-4 alkoxymethyl (meth)acrylamide in the presence of a strong acid catalyst, and (C) a photopolymerization initiator.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 16.03.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-341530  
(P2002-341530A)

(43) 公開日 平成14年11月27日 (2002. 11. 27)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード* (参考)
G 0 3 F 7/027	5 0 3	G 0 3 F 7/027	5 0 3 2 H 0 2 5
C 0 8 F 290/04		C 0 8 F 290/04	4 J 0 2 7
G 0 3 F 7/038	5 0 1	G 0 3 F 7/038	5 0 1

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2001-144016(P2001-144016)

(22) 出願日 平成13年5月14日 (2001. 5. 14)

(71) 出願人 000220239

東京応化工業株式会社

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地

(72) 発明者 高梨 博

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京  
応化工業株式会社内

(72) 発明者 工藤 知哉

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京  
応化工業株式会社内

(74) 代理人 100098800

弁理士 長谷川 洋子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ネガ型水溶性感光性樹脂組成物

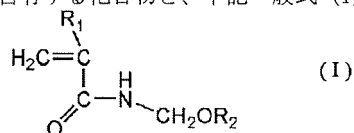
(57) 【要約】

【課題】 従来のクロム系水溶性感光性樹脂組成物の代替となる非クロム系の感光性樹脂組成物であって、特にCRT用シャドウマスク、ICチップ搭載用リードフレーム等の製造における金属基板エッチング用ホトマスクの形成等に好適に適用され、水現像可能でありながら、被膜の耐水性に優れるとともに、耐エッチング性にも優れる、ネガ型水溶性感光性樹脂組成物を提供する。

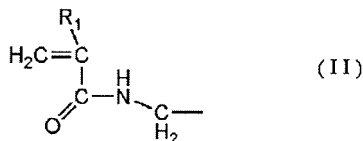
【解決手段】 (A) 側鎖に、カルボキシル基を有する構成単位と、少なくとも1つのエチレン性二重結合を有する構成単位を含んでなる水溶性ポリマー、(B) 強酸触媒の存在下、分子中に少なくとも1つのアルコール性水酸基を含有する化合物と、N-メチロール (メタ) アクリルアミド、C<sub>1-4</sub> アルコキシメチル (メタ) アクリルアミドとを反応させて得られる生成物である (メタ) アクリルアミドメチレン基含有化合物、および (C) 光重合開始剤を含有する、ネガ型水溶性感光性樹脂組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) 側鎖に、カルボキシル基を有する構成単位と、少なくとも 1 つのエチレン性二重結合を有する構成単位を含んでなる水溶性ポリマー、(B) 強酸触媒の存在下、分子中に少なくとも 1 つのアルコール性水酸基を含有する化合物と、下記一般式 (I)

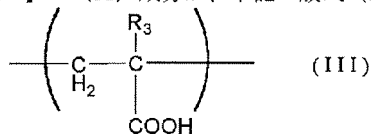


(式中、 $R_1$  は水素原子またはメチル基を表し、 $R_2$  は水素原子または炭素原子数 1 ～ 4 のアルキル基を表す) で表される化合物とを反応させて得られる、下記一般式 (II)

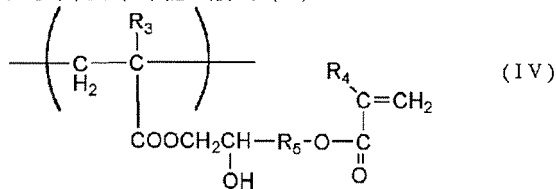


(式中、 $R_1$  は、上記と同じ意味を表す) で表される (メタ) アクリルアミドメチレン基含有化合物、および (C) 光重合開始剤を含有する、ネガ型水溶性感光性樹脂組成物。

【請求項 2】 (A) 成分が、下記一般式 (III)



(式中、 $R_3$  は水素原子またはメチル基を表す) で表される単位と、下記一般式 (IV)



(式中、 $R_3$ 、 $R_4$  は、それぞれ独立に水素原子またはメチル基を表し、 $R_5$  は二価の炭化水素基を表す) で表される単位を含む共重合体である、請求項 1 記載のネガ型水溶性感光性樹脂組成物。

【請求項 3】 (B) 成分を形成する、分子中に少なくとも 1 つのアルコール性水酸基を含有する化合物が、多価アルコールである、請求項 1 または 2 記載のネガ型水溶性感光性樹脂組成物。

【請求項 4】 (B) 成分の合成において、強酸触媒として、硫酸、塩酸、硝酸、p-トルエンスルホン酸、および塩化アンモニウムの中から選ばれる少なくとも 1 種を用いる、請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載のネガ型

水溶性感光性樹脂組成物。

【請求項 5】 さらに (D) 分子内に少なくとも 1 つの重合可能なエチレン性不飽和結合を有する光重合性化合物を含有する、請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載のネガ型水溶性感光性樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はネガ型水溶性感光性樹脂組成物に関する。さらに詳しくは、CRT 用シャドウマスク、IC チップ搭載用リードフレーム等の製造におけるエッチング用ホトマスクの形成など、精密加工に有用なケミカルミールングに好適に適用され、耐水性に優れ、長時間のエッチングに耐え得る、水で現像可能な非クロム系のネガ型水溶性感光性樹脂組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、CRT 用のシャドウマスクやアパチャグリル、IC チップ搭載用リードフレーム等の製造において、金属基板をエッチングする際のマスク用ホトレジストとして、カゼインクロム系水溶性感光性樹脂組成物やポリビニルアルコール (PVA) ークロム系水溶性感光性樹脂組成物等のクロム系水溶性感光性樹脂組成物が用いられている。

【0003】 具体的には、例えば CRT 用のシャドウマスクの製造では、ニッケル 42% 含有の 42 アロイ材、36% 含有のインバー材、低炭素アルミキルド鋼などの長尺金属薄板 (厚さ 0.1 ～ 0.3 mm 程度) を基板として用い、該基板の両面を脱脂、水洗した後、基板両面に感光性樹脂組成物 (通常、カゼインー重クロム酸アンモニウム系水溶性感光性樹脂組成物が用いられる) を塗布し、乾燥、成膜させる。次いで、形成すべき目的の画像 (パターン) を有するマスクパターンを上記両面の塗膜にそれぞれ密着させて、超高压水銀灯などの露光機を用いて露光を行う。このとき、基板両面に形成される画像 (パターン) が一致するよう位置合わせを行う。露光後、水にて現像を行い、パターンを形成する。続いてこのパターンニングされた基板を無水クロム酸溶液に浸漬し、水洗後、バーニングすることによって硬膜化処理を行い、エッチング耐性を向上させた被膜 (ホトレジスト膜) をパターン形成する。そしてこれを、塩化第二鉄液等のエッチング液により、基板のホトレジストパターン非形成部分 (基板露出部分) をエッチング (酸性エッチング) し、多数の電子ビーム透過孔を形成した後、ホトレジスト膜を剥離し、基板を切断してシャドウマスクを作製している。

【0004】 これらの電子部品の製造工程で用いられる重クロム酸塩含有水溶性感光性樹脂組成物は、注意深く取り扱えば解像性、耐エッチング性等において優れたパターンが得られるものの、①暗反応が起きやすく、感度変化が発生する、②該暗反応は温度、湿度の影響を強く受け、その結果、感度にバラツキが生じる、③経時安定

性が悪く、保存安定性がない、④有害な重金属塩であり、その廃液処理は極めて煩雑である、等の問題がある。

【0005】特に、従来にもまして環境問題が強く指摘される現代においては、有毒性重金属であるクロム系水溶性感光性樹脂組成物に代えて、クロム化合物を含まない非クロム系の水溶性感光性樹脂組成物の開発が急がれている。

【0006】エッチングマスクに用いられる非クロム系感光性樹脂組成物は、これまでも種々提案されており、(i) カゼイン系感光性樹脂組成物、(ii) ポリビニルアルコール (PVA) 系感光性樹脂組成物、(iii) ポリマー若しくはオリゴマー側鎖のカルボキシル基と、エチレン性二重結合を有するエポキシ基含有化合物との間で開環付加反応させ、ポリマー側鎖にエチレン性二重結合を導入した感光性樹脂組成物、(iv) ポリマー若しくはオリゴマー側鎖のエポキシ基と、エチレン性二重結合を有するカルボキシル基含有化合物との間で開環付加反応させ、ポリマー側鎖にエチレン性二重結合を導入した感光性樹脂組成物、などがおもなものとして挙げられる。

【0007】上記 (i) に示すカゼイン系感光性樹脂組成物としては、特公昭41-7100号公報にカゼインとアジド化合物からなる組成物が、特開平7-244374号公報、特開平8-34898号公報にカゼインとアジドグラフトポリマーとナフトキノンジアジドスルホン酸ソーダからなる組成物が、特開平11-119420号公報にカゼインと水溶性感光剤からなる組成に有機酸カルシウムを添加した組成物が、それぞれ開示されている。しかしながら、カゼインは腐敗しやすいため、その管理に注意を要する。

【0008】上記 (ii) に示すポリビニルアルコール (PVA) 系感光性樹脂組成物としては、特公昭44-28725号公報にPVAにビニルモノマーをグラフト共重合させ、あるいはPVAにグリシジルメタクリレートが付加させた後、これらPVA系樹脂に感光性成分としてテトラゾニウム塩類、ジアジド化合物、ジアゾ樹脂等を添加した組成物が、特開昭55-23163号公報にPVAにホルミル基含有スチリルピリジニウム塩を反応させた組成物が、特公昭56-42859号公報にPVAと縮合ジアゾニウム塩よりなる組成物が、それぞれ開示されている。しかしながら、これら組成物はその構造中に水酸基を有するため耐水性が劣る。

【0009】上記 (iii) に示す組成物は、耐エッチング特性に優れるものであり、特開昭47-19901号公報、特開昭48-74594号公報、特開昭49-37701号公報、特公昭54-12331号公報、特開平3-172301号公報、特開平9-80748号公報、特開2000-221678号公報等で種々提案されている。

【0010】しかしながら、特公昭54-12331号公報に開示されるものは、側鎖にエチレン性二重結合を有する水溶性ポリマーとアントラキノンスルホン酸またはアントラキノンカルボン酸若しくはそれらの塩とを組み合わせた組成物のみであり、これは昨今の高精細パターンの形成には耐水性の点において不十分である。

【0011】特開昭47-19901号公報、特開昭48-74594号公報、特開平3-172301号公報、特開2000-221678号公報に示される組成物はアルカリ水溶性であり、特開平9-80748号公報に示される組成物はエマルジョンタイプのアクリル水溶性であり、いずれも完全水溶性ではなく、水での現像には適さない。

【0012】また、特開昭49-37701号公報では、ポリマー若しくはオリゴマー側鎖に残存するカルボキシル基を、光重合性モノマーと反応させて第四級アンモニウム塩として水溶性化する技術が開示され、該光重合性モノマーとして、N-ビニルピロリドン、n-ブトキシメチロールアクリルアミド、イソブトキシメチロールアクリルアミドが挙げられている。しかしながら、N-ビニルピロリドンは水溶性の単官能モノマーであるため、光重合後に生成するポリビニルピロリドンもまた水溶性となり、パターンの耐水性に劣る。n-ブトキシメチロールアクリルアミド、イソブトキシメチロールアクリルアミドは水不溶性であることから、組成物中に溶解し得たとしても、現像後、タンク内の現像液中に析出遊離し、廃液処理に困難を伴うという問題がある。

【0013】上記 (iv) に示す組成物としては、特公昭43-26869号公報、特開2000-181057号公報等を開示されており、また、特開昭50-97324号公報では、エポキシプレポリマーに芳香族アミンを反応させ、さらにこれにグリシジル (メタ) アクリレートと反応させてエチレン性二重結合を導入する技術が開示されている。しかしながら上記公報に示される組成物の現像には有機溶剤系の現像液を用いる必要がある。

【0014】上記各組成物のほかにも、例えば、特開昭51-125169号公報にエチレン性二重結合とエポキシ基を有するジカルボン酸エステルを用いた組成物が、特開平10-148938号公報にブロック化イソシアネートを添加した組成物が、それぞれ開示されているが、これらはいずれも有機溶剤で現像するタイプのものである。

【0015】また、特開昭51-44922号公報には、塩基性第三級チッ素を有するポリマーに不飽和エポキシ化合物を反応させ、これによりポリマーにエチレン性二重結合を導入して第四級アンモニウム化し、水溶性化する技術が開示されている。さらに、該ポリマーと光重合性モノマーを組み合わせて用いることが示されており、該光重合性モノマーとして、メチレンビス (メタ) アクリルアミド系モノマー、(メタ) アクリルエステル

系モノマー等が挙げられている。しかしながら、これらモノマーは水不溶性のため、現像液表面に遊離浮遊して、廃液処理の困難さのみならず、火災の危険、臭気の拡散等の問題を生じる。

【0016】さらに、特公昭56-20541号公報にPVA系レジストをヨウ素含有液で硬膜する技術が、特公昭57-23254号、特公昭57-24905号公報にPVAとジアゾ化合物とでパターンニングした後チタン化合物で硬膜する技術が、それぞれ提案されているが、いずれも感度、解像性、耐エッチング性等の点において、実用レベルで十分に満足し得る程度にまで至っていない。

【0017】このように、エッチングパターン用ホトマスクとして、いまだ実稼動ラインでは、カゼインクロム系、PVAクロム系等のクロム系水溶性感光性樹脂組成物が用いられているのが現状である。これはクロム化合物がきわめて優れた感光特性、耐エッチング特性、耐水性を有しているため、それに代替し得る材料がなかなか見出せないことによる。

【0018】水溶性感光性樹脂組成物は、微細パターン形成のために必然的に水現像工程を経なければならず、特にCRT用のシャドウマスクやICチップ搭載用リードフレーム製造における金属基板エッチング用マスクパターン形成においては、ミクロンオーダーあるいはそれ以下のレベルの極微細パターンの形成が必要である。このような極微細なレベルになると、水によるパターン膨潤がより一層顕著となり、パターンの崩れ、解像性の低下をきたしやすい。そのため、水現像可能な水溶性でありながら、照射後のパターン（光硬化パターン）には高い耐水性が要求されることとなる。上記従来技術として示された組成物は、いまだPVAクロム系水溶性感光性樹脂組成物、カゼインクロム系水溶性感光性樹脂組成物が有する耐水性に劣ることを示しているといえる。

【0019】そしてさらに、昨今の新しい表示パネルとして、液晶表示パネルはもちろんのこと、有機EL、無機EL、フィールドエミッションディスプレイ等と、CRTの分野を崩す新たな方式が各種出現してきている状況にあっては、シャドウマスクのエッチング工程等に新たな設備投資は避け、現有設備の継続的有効利用がコスト低減のためからも必要である。

【0020】このため最も望ましい方法は、現在使用されているクロム系水溶性感光性樹脂組成物と同等レベルの塩化第二鉄液エッチング特性を有しながら、クロム化合物を含有しない、水で現像可能な水溶性感光性樹脂組成物への代替である。これが現在使用されている製造ラインに受け入れられる最良の方法と考えられる。

【0021】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来のクロム系水溶性感光性樹脂組成物の代替となる非クロム系の

感光性樹脂組成物であって、特にCRT用シャドウマスク、ICチップ搭載用リードフレーム等の製造におけるエッチング用ホトマスクの形成など、精密加工に有用なケミカルミールングに好適に適用され、水現像でありながら耐水性に極めて優れ、酸性エッチングにも耐える、非クロム系のネガ型水溶性感光性樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0022】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するために種々検討を重ねた結果、側鎖に導入された複数のエチレン性二重結合を有するポリマー若しくはオリゴマーと、光重合性モノマーの組合せが最も効果的であることがわかった。

【0023】ポリマー若しくはオリゴマーにエチレン性二重結合を導入する方法は、上記従来技術で示したように種々提案されている。これらの中でも、ポリマーの側鎖にカルボキシル基を導入し、次いでその一部のカルボキシル基に、エポキシ基とエチレン性二重結合を有する化合物を反応させて、ポリマーの側鎖にエチレン性二重結合を導入する方法が、金属への密着の点からも好ましい。

【0024】ただし、エチレン性二重結合を導入したポリマー若しくはオリゴマーのみでは、得られる水溶性感光性樹脂組成物は、解像度のみならず耐水性の点においても劣る。

【0025】そこで、この不具合を補うために、光重合性成分としての光重合性モノマーを添加しているが、従来、光重合性モノマーとしては、良好な耐水性を示すという点から、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリトリールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリトリールテトラ（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリレート系モノマーが多用されている。しかしこれら（メタ）アクリレート系モノマーは水不溶性であり、有機溶剤可溶型であるため、水溶性感光性樹脂組成物の調製には適さない。またそれらは照射後の耐水性に劣り使用に耐え得るものではなかった。

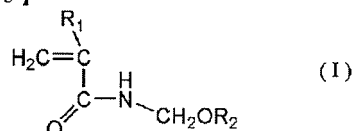
【0026】すなわち、水溶性感光性樹脂組成物とするためには、バインダーとなるポリマーが水溶性であるばかりでなく、光重合性モノマー自体が水溶性、若しくは水-水溶性溶媒混合溶剤に可溶であり、照射後の膜が強い耐水性を有する必要がある。

【0027】本発明者らは、水溶性ポリマーの検討に加え、光重合性モノマー自体が水溶性、若しくは水-水溶性溶媒混合溶剤可溶で、照射後の膜が強い耐水性を有する化合物を種々検討した結果、特定の水溶性ポリマーと、特定の合成方法により得られる（メタ）アクリルアミドメチレン基含有化合物との組合せが、完全水溶性で、照射後の被膜の耐水性に極めて優れるとともに、長時間のエッチング性にも耐え得るホトレジストを形成

し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

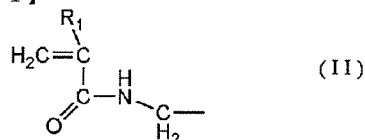
【0028】すなわち本発明は、(A) 側鎖に、カルボキシル基を有する構成単位と、少なくとも1つのエチレン性二重結合を有する構成単位を含んでなる水溶性ポリマー、(B) 強酸触媒の存在下、分子中に少なくとも1つのアルコール性水酸基を含有する化合物と、下記一般式 (I)

【0029】



【0030】(式中、 $R_1$  は水素原子またはメチル基を表し、 $R_2$  は水素原子または炭素原子数1~4のアルキル基を表す) で表される化合物とを反応させて得られる、下記一般式 (II)

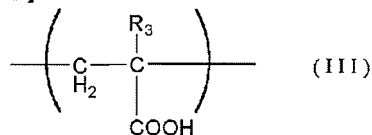
【0031】



【0032】(式中、 $R_1$  は、上記と同じ意味を表す) で表される(メタ)アクリルアミドメチレン基含有化合物、および(C) 光重合開始剤を含有するネガ型水溶性感光性樹脂組成物に関する。

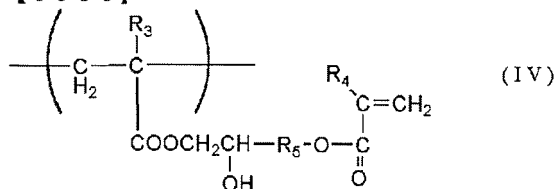
【0033】ここで、上記において、(A) 成分が、下記一般式 (III)

【0034】



【0035】(式中、 $R_3$  は水素原子またはメチル基を表す) で表される単位と、下記一般式 (IV)

【0036】



【0037】(式中、 $R_3$ 、 $R_4$  は、それぞれ独立に水素原子またはメチル基を表し、 $R_5$  は二価の炭化水素基を表す) で表される単位を含む共重合体であるのが好ましい。

【0038】また、上記(B) 成分を形成する、分子中に少なくとも1つのアルコール性水酸基を含有する化合

物が、多価アルコールであるのが好ましい。

【0039】また、上記(B) 成分合成において、強酸触媒として、硫酸、塩酸、硝酸、p-トルエンスルホン酸、および塩化アンモニウムの中から選ばれる少なくとも1種を用いるのが好ましい。

【0040】また本発明は、さらに(D) 分子内に少なくとも1つの重合可能なエチレン性不飽和結合を有する光重合性化合物を含有する、上記ネガ型水溶性感光性樹脂組成物に関する。

10 【0041】

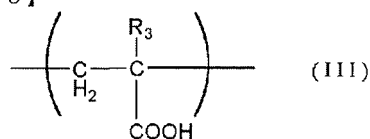
【発明実施の形態】以下、本発明について詳述する。

【0042】(A) 成分は、その側鎖に、カルボキシル基を有する構成単位と、少なくとも1つのエチレン性二重結合を有する構成単位を含んでなる水溶性ポリマーである。

【0043】(A) 成分としては、例えば、(メタ)アクリル酸のホモポリマーの側鎖、あるいは(メタ)アクリル酸とこれと共重合し得るモノマー(コモノマー)との共重合体(コポリマー)の側鎖に、それぞれ存するカルボキシル基に、複数個のエチレン性二重結合を導入したポリマーが挙げられる。上記モノマー(コモノマー)としては、例えば、マレイン酸、イタコン酸、(メタ)アクリレート化合物[例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、2-フェノキシ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピルフタレート、グリセリンモノ(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノ(メタ)アクリレート、2, 2, 2-トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル(メタ)アクリレートなど]、フタル酸誘導体のハーフ(メタ)アクリレート、スチレン、メチルビニルエーテル、アクリロニトリル、N-メチロール(メタ)アクリルアミド等が挙げられる。

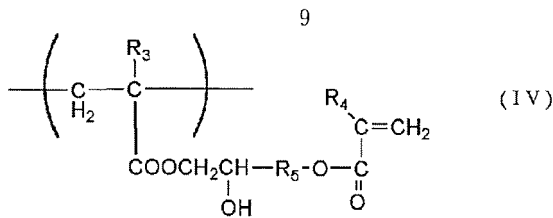
30 【0044】本発明では、(A) 成分として、下記一般式 (III)

【0045】



【0046】(式中、 $R_3$  は水素原子またはメチル基を表す) で表される単位と、下記一般式 (IV)

【0047】



【0048】(式中、 $\text{R}_3$ 、 $\text{R}_4$ は、それぞれ独立に水素原子またはメチル基を表し、 $\text{R}_5$ は二価の炭化水素基を表す)で表される単位を含む共重合体が好ましい。

【0049】なお、上記一般式(IV)で表される単位は少なくとも2つ以上含まれる。該一般式(IV)において、二価の炭化水素基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基等が好ましい。

【0050】(A)成分は、通常のラジカル重合の技術により容易に製造することができる。該水溶性ポリマーの物性は、上記各種モノマーを任意に選択することにより、容易に変化させることができ、目的に応じたポリマーとすることができる。

【0051】(A)成分の好適な合成方法としては、例えば、(i)ポリマー側鎖に存するカルボキシル基と、エポキシ基を有するモノマーとを反応させて得る方法、(ii)上述した、(メタ)アクリル酸と共重合し得るモノマー(モノマー)として、分子中に水酸基を有する化合物を用いて、(メタ)アクリル酸とのコポリマーを合成し、該コポリマー側鎖の水酸基と、分子中にエチレン性二重結合とイソシアネート基を有する化合物とを反応させて得る方法、(iii)上記(ii)で示すコポリマー側鎖の水酸基と、分子中にエチレン性二重結合を有するカルボキシル基含有化合物とをエステル化反応させて得る方法、等が挙げられるが、これら方法に限定されるものではない。

【0052】上記(i)の合成方法において、エポキシ基を有するモノマーとして、例えばグリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、アリルグリシジルエーテル、 $\alpha$ -エチルグリシジルエーテル、クロトニルグリシジルエーテル、イタコン酸モノアルキルエステルモノグリシジルエステル、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレート等の、脂環式エポキシ含有不飽和化合物などが挙げられる。エポキシ基を有するモノマーは1種または2種以上を用いることができる。

【0053】該エポキシ基を有するモノマーの添加量は、カルボキシル基を有する構成単位(繰返し単位)の10~50モル%程度が好ましく、特に25~30モル%程度である。エポキシ基を有するモノマーの添加量が少なすぎると、硬化不良による耐エッチング性の低下を生じやすく、一方、多すぎると粘着性増加による露光不良等の問題を生じやすい。

【0054】(i)の合成方法は、具体的には、カルボキシル基含有ポリマー、エポキシ基を有するモノマー、触媒、熱重合禁止剤を混合し、50~100℃で、5~

20時間程度加熱、攪拌することにより行うことができる。温度が高すぎるとモノマー等の熱安定性が悪くなり好ましくない。

【0055】触媒としては、例えばトリメチルアミン、トリエチルアミン、ベンジルジメチルアミン等の第三級アミンや、トリエチルアンモニウムクロライド、ベンジルトリメチルアンモニウムブロマイド、ベンジルトリメチルアンモニウムアイオダイド等の第四級アンモニウム塩が挙げられる。触媒の使用量は、反応原料混合物に対して0.1~10重量%程度が好ましい。

【0056】熱重合禁止剤としては、例えばハイドロキノン、メチルハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、カテコール、第三ブチルカテコール、ピロガロール等が挙げられる。熱重合禁止剤の使用量は、反応原料混合物に対して0.01~1重量%程度が好ましい。

【0057】上記(ii)の合成方法において、分子中に水酸基を有する化合物としては、例えば2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、2-フェノキシ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0058】分子中にエチレン性二重結合とイソシアネート基を有する化合物としては、例えばメタクリロイルイソシアネート等が挙げられる。

【0059】(ii)の合成方法においても、分子中に水酸基を有する上記コポリマー、分子中にエチレン性二重結合とイソシアネート基を有する化合物に、触媒、熱重合禁止剤を添加、混合して、上記(i)の合成方法の場合と同様に行うことができる。

【0060】上記(iii)において、分子中にエチレン性二重結合を有するカルボキシル化合物としては、例えば(メタ)アクリル酸、無水マレイン酸等が挙げられる。

【0061】(iii)の合成方法も、上記(ii)の合成方法と同様に行うことができる。

【0062】なお、(A)成分が、上記の(メタ)アクリレート化合物をモノマーとして合成したコポリマーである場合、カルボキシル基を有する繰返し単位の量は、上記モノマーの種類にもよるが、通常、(A)成分中の全繰返し単位に対して、10モル%以上、特に20モル%以上であることが好ましい。

【0063】(A)成分はさらに水溶性化等の処理を行っておくことが好ましい。水溶性化の方法としては、特に限定されるものでなく、上記した特開昭49-37701公報等に記載の方法などを好適に利用することができる。すなわち、具体的には、アンモニア、またはトリエチルアミン、トリメチルアミン、トリエタノールアミン、N,N-ジメチルアニリン、ピリジン、2-ビニルピリジン、N,N-ジメチルアミノエチルアクリレー

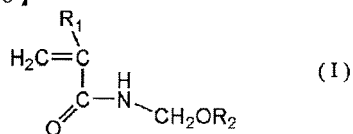
ト、N、N-ジメチルアミノプロピルメタクリレート等の第三級アミンを添加することによって第四級化し、水溶性化を図ることができる。

【0064】(A)成分は1種または2種以上を用いることができる。

【0065】(B)成分は、(b-1)分子中に少なくとも1つのアルコール性水酸基を含有する化合物と、

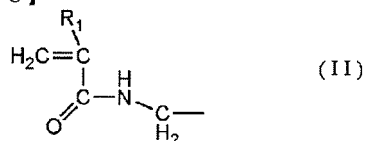
(b-2)下記一般式(I)

【0066】



【0067】(式中、R<sub>1</sub>は水素原子またはメチル基を表し、R<sub>2</sub>は水素原子または炭素原子数1~4のアルキル基を表す)で表される化合物とを、強酸触媒の存在下で反応させて得られる反応生成物であり、具体的には下記一般式(II)

【0068】



【0069】(式中、R<sub>1</sub>は、上記と同じ意味を表す)で表される(メタ)アクリルアミドメチレン基含有化合物である。

【0070】上記(b-1)成分である、分子中に少なくとも1つのアルコール性水酸基を含有する化合物としては、非塩基性の化合物が好ましく、特に多価アルコールが好ましい。該多価アルコールとしては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、2-ブテン-1,4-ジオール、2-メチル-2,4-ペンタンジオール、2-エチル-1,3-ヘキサジオール、1,2,6-ヘキサントリオール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ジグリセリン、ポリグリセリン、ポリオキシエチレン(n)ジグリセリルエーテル、ポリオキシプロピレン(n)ジグリセリルエーテル、ペンタエリトリトール、ジペンタエリトリトール、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、3-クロロ-1,2-プロパンジオール、2,2'-チオジエタノール、ポリ(オキシエチレン-オキシプロピレン)誘導体など

が挙げられる。中でも、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、トリエチレングリコール、1,6-ヘキサジオール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリトリトール、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート等が好ましい。(b-1)成分は1種または2種以上を用いることができる。

【0071】なお、ジエタノールアミン、N-ブチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン等も水酸基を2個以上有する化合物であるが、塩基性であるため、酸触媒作用が減じられるばかりでなく、たとえ酸触媒を過剰にして系を酸性としても、形成された塩の吸水作用によって、縮合物が生成できても、光重合後の耐水性が劣ったものとなるので、好ましくない。

【0072】(b-2)成分としての上記一般式(I)

(R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は上記で定義したとおり)で表される化合物は、具体的にはN-メチロール(メタ)アクリルアミド、N-メトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-エトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-プロポキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-ブトキシメチル(メタ)アクリルアミドが挙げられる。

【0073】(b-1)成分と(b-2)成分との縮合反応において用いる強酸触媒は、該縮合反応系中において該縮合反応系中においてpH3程度若しくはそれ以下の値の強酸性を示すものが好ましい。本発明では強酸触媒として硫酸、塩酸、硝酸、p-トルエンスルホン酸、塩化アンモニウムから選ばれる少なくとも1種が好ましく用いられる。なお、塩化アンモニウムは縮合反応系中において、熱により分解してアンモニアが蒸発し、塩酸性となるので強酸触媒に含まれる。本発明では特に耐水性に優れた化合物を合成することができるという点からp-トルエンスルホン酸が好ましい。強酸触媒は1種または2種以上を用いることができる。強酸触媒の使用量は、反応系中のpHが上記範囲内となるような量とする。反応系中のpHが4程度以上では耐水性に優れた化合物が得られ難い。強酸触媒はそのまま添加してもよく、あるいは溶媒に溶解させて溶液の形で添加してもよい。ただし、縮合反応は脱水または脱アルコール反応により進行することから、溶媒としては、水、アルコール以外の溶媒に溶解するのが好ましい。

【0074】なお、(b-1)成分と(b-2)成分との縮合反応において、リン酸等の非強酸触媒を用いた場合、得られる(B)成分を配合した水溶性感光性樹脂組成物は、塗膜に粘稠性がみられ、露光時にネガティブフィルムをホトレジストに密着させるコンタクト露光(例えば、シャドウマスクの製造)には適さず、均一な露光を行うことができない。また得られる縮合生成物(光重合性モノマー)は、照射後の耐水性が劣り、エッチングマスク用ホトレジストには適さない。



【0075】強酸触媒存在下における (b-1) 成分と (b-2) 成分との縮合反応により、上記一般式 (II) ( $R_1$  は上記したとおり) で表される (メタ) アクリルアミドメチレン基含有化合物が生成される。

【0076】上記 (B) 成分生成の縮合反応では、一般式 (I) で表される化合物である (b-2) 成分の仕込量 (m モル) は、(b-1) 成分中の水酸基モル数 (n モル) に対して、 $m=1/n \sim 1.5n$  倍モル程度量が好ましく、より好ましくは  $1/n \sim 1.2n$  倍モル程度、特に  $1/n \sim 1.0n$  倍モル程度である。(b-2) 成分の添加量を上記範囲とすることにより、(b-2) 成分の二量体の生成を抑え、(B) 成分である (メタ) アクリルアミドメチレン基含有化合物を高収率で得ることができる。

【0077】一般式 (I) で表される化合物の量が多すぎると、一応の耐エッチング性があるとはいえるものの、細かく観察すると、照射後、エッチングされた部分に底状に突き出た形で残る被膜 (エッチングではホトレジスト膜寸法より広がって基板が腐食されるため) に欠けがみられる。これはホトレジスト膜が硬くなりすぎたためと考えられる。なお、上記底状に突き出た部分に欠けや波打ち等の現象がみられると、エッチング時に、エッチング液がその部分のみ流動過剰になり、結果としてエッチングが過度になされたり、また均一にエッチング液が行き渡らなくなったりして、最終的な金属エッチングパターンが不均一な物となり不良品となってしまう。一方、一般式 (I) で表される化合物の量が少なすぎると耐エッチング性に劣る。なお、反応時、モル比を変えて得た縮合物 (B 成分) を 2 種類以上混合して、本発明のネガ型水溶性感光性樹脂組成物に配合してもよいが、この場合も一般式 (I) で示される化合物の使用量平均は上記好適範囲内とするのが望ましい。

【0078】上記縮合反応は、不活性の溶媒中で行うこともできるが、無溶媒でもよい。すなわち、一般式 (I) で表される化合物の融点は、例えば N-メチロールアクリルアミドの融点は  $75^{\circ}\text{C}$  であり、C<sub>11</sub>-アルコキシメチル (メタ) アクリルアミドの融点は室温 ( $25^{\circ}\text{C}$ ) 以下であるので、溶媒を用いずに、ペンタエリトリート、トリス (2-ヒドロイシエチル) イソシアヌレートと熔融状態で反応を進めることができる。

【0079】縮合反応は、室温若しくは加熱 ( $40 \sim 100^{\circ}\text{C}$  程度) された乾燥空気を送気しながら行い、生成される水分、アルコール分を系外へ排出するとよい。反応は脱水若しくは脱アルコール縮合反応により進行するので、反応系中の水分若しくはアルコール分の管理には注意を払う必要があるのは当然のことである。

【0080】このようにして得られる (B) 成分は水溶性であり、また水-水溶性溶剤混合溶媒に可溶であり、現像処理後、現像廃液表面に遊離浮遊することがないため、臭気によって環境を悪くすることや、引火の危険を

引き起こすことがない。また光重合性 (光硬化性) を有し、しかも照射後の被膜が強い耐水性を有する。

【0081】本発明では、これら光重合性モノマー (光硬化性モノマー) である (B) 成分の 1 種または 2 種以上と、(A) 成分とを組み合せることにより、水現像可能でありながら光硬化後の被膜が強い耐水性を示し、塩化第二鉄液等の酸性エッチング耐性、微細パターンの形成性に優れるとともに、金属基板 (特に鉄系金属基板) への密着性にも優れる、非クロム系のネガ型水溶性感光性樹脂組成物が得られた。該組成物は従来のクロム系水溶性感光性樹脂組成物の代替となるものであり、エッチングマスク用パターン形成に有利に用いられる。特に、水溶性ポリマーとして (A) 成分を用い、これを (B) 成分と併用することにより、長時間のエッチングにも耐えるという優れた効果を奏する。

【0082】感光性樹脂組成物中に配合する光重合性モノマー (光硬化性モノマー) としては、上記したように、従来、その多くのものが水不溶性であり (例えば、(メタ) アクリルエステル系モノマーなど)、水で現像した場合、これらモノマーが現像液表面に遊離浮遊して廃液処理が困難であるのみならず、引火の危険、臭気の拡散等の問題を生じる、等々の問題があった。

【0083】なお、水溶性の光重合性モノマーも知られている (例えば、特開昭 57-124730 号公報、特開昭 60-101531 号公報、特開平 3-172301 号公報、等) が、従来のものは照射後の耐水性や、エッチング耐性、解像性等の点において十分でない等の問題があり、エッチングマスク用ホトレジストとしての使用に耐えないものであった。

【0084】このように、これまで電子部品等の製造に用いられる極微細パターン形成の使用に耐え得る水溶性の光重合性モノマーはなかった。また、水溶性といわれる感光性樹脂組成物の多くは有機溶剤を含み、現像処理もアルカリ水溶液により行っていた。

【0085】したがって、水での現像が可能で、エッチングマスク用ホトレジストとして使用可能な、耐水性に優れる感光性樹脂組成物は、これまで得られていなかったが、特定の水溶性ポリマーと特定の光重合性モノマーとを組み合せた本発明によって、それが初めて可能となった。また本発明により得られる水溶性感光性樹脂組成物は、長時間エッチングを行った場合でもそれに耐え得る耐エッチング特性を有する。

【0086】(C) 成分である光重合開始剤としては、従来より公知のものを任意に用いることができ、例えば、ベンゾフェノン、2, 4, 6-トリメチルベンゾフェノン、2-ヒドロキシー-4-アルコキシベンゾフェノン、4, 4'-ビス (ジメチルアミノ) ベンゾフェノン [=ミヒラーズケトン]、4, 4'-ビス (ジエチルアミノ) ベンゾフェノン、4-メトキシ-4'-ジメチルアミノベンゾフェノン等のベンゾフェノン誘導体、ベン

ゾイン、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾインフェニルエーテル等のベンゾイン誘導体、ベンジル、ジベンジル、ベンジルジフェニルジスルフィド、ベンジルジメチルケタール等のベンジル誘導体、キサントン、チオキサントン、2-クロロチオキサントン、2-メチルチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、2-エチルチオキサントン等のキサントン誘導体、アセトフェノン、2, 2'-ジエトキシアセトフェノン、p-tert-ブチルジクロロアセトフェノン、2, 2'-ジクロロ-4-フェノキシアセトフェノン等のアセトフェノン誘導体、クロロアントラキノン、2-メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-カルボキシアントラキノン、アントラキノン-2, 6-ジスルホン酸ソーダ、アントラキノン-2, 7-ジスルホン酸ソーダ等のアントラキノン誘導体、9-フェニルアクリジン、1, 7-ビス(9, 9'-アクリジニル)ヘプタン等のアクリジン誘導体、フェナントレンキノ、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキシド、ビス(2, 6-ジメトキシベンゾイル)-2, 4, 4'-トリメチルベンチルホスフィンオキシド、オリゴ[2-ヒドロキシ-2-メチル-1-[4-(1-メチルビニル)フェニル]プロパン]、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-1-プロパン-1-オン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オン、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)ブタン-1-オン等が挙げられる。(C)成分は1種または2種以上を用いることができる。(C)成分は、本来は水溶性であるのが好ましいが、その配合量は、組成固形分全量からすれば少ないため、水難溶性であってもよい。

【0087】上記各成分に加えて、さらに、目的に応じて、照射後のホトレジスト膜の物性を変えるために

(D)成分を配合してもよい。(D)成分としては、特に限定されるものでないが、単官能ビニルモノマーと多官能ビニルモノマーが好ましく用いられる。

【0088】単官能ビニルモノマーとしては、例えば(メタ)アクリルアミド、メチロール(メタ)アクリルアミド、メトキシメチル(メタ)アクリルアミド、エトキシメチル(メタ)アクリルアミド、プロポキシメチル(メタ)アクリルアミド、ブトキシメトキシメチル(メタ)アクリルアミド、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、2-ヒ

ドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、2-フェノキシ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピルフタレート、グリセリンモノ(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノ(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、2, 2, 2-トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル(メタ)アクリレート、フタル酸誘導体のハーフ(メタ)アクリレート、N-メチロール(メタ)アクリルアミド等が挙げられる。

【0089】多官能ビニルモノマーとしては、例えばエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、グリセリンジ(メタ)アクリレート、ペンタエリトリトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリトリトリトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリトリトリトリ(メタ)アクリレート、2, 2-ビス(4-(メタ)アクリロキシジエトキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-(メタ)アクリロキシポリエトキシフェニル)プロパン、2-ヒドロキシ-3-(メタ)アクリロイルオキシプロピル(メタ)アクリレート、エチレングリコールジグリシジルエーテルジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジグリシジルエーテルジ(メタ)アクリレート、フタル酸ジグリシジルエステルジ(メタ)アクリレート、グリセリントリアクリレート、グリセリンポリグリシジルエーテルポリ(メタ)アクリレート、ウレタン(メタ)アクリレート(例えば、トリレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、およびヘキサメチレンジイソシアネート等のジイソシアネート化合物と、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートとの反応物)等が挙げられる。(D)成分は1種または2種以上を用いることができる。

【0090】なお、(D)成分には水不溶性のものも多く含まれるが、本発明では水不溶性の光重合性モノマーの使用は避けたほうが望ましいのは当然のことである。

(D)成分として本発明では水溶解性のあるポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレートが好ましく、特にエチレンオキシド数が7~13個程度のものが好ましい。エチレンオキシド数が14個以上では耐水性に劣る

傾向がみられ、一方、6個以下では水不溶性となり、水現像後、現像液面に浮遊してしまい、本発明効果が得られ難い。

【0091】本発明の水溶性感光性樹脂組成物中、

(A)成分の配合量は、(A)成分および(B)成分の合計量(固形分)100重量部に対して20~80重量部が好ましく、特には30~70重量部である。

【0092】(B)成分の配合量は、(A)成分および(B)成分の合計量(固形分)100重量部に対して20~80重量部が好ましく、特には30~70重量部である。(B)成分の配合量が80重量部超では塗布性に劣り、また光硬化物が脆くて十分な物性が得られない傾向があり、20重量部未満では、十分な感度が得られない傾向がある。

【0093】(C)成分の配合量は、(A)成分および(B)成分の合計量(固形分)100重量部に対して0.1~10重量部が好ましく、特には0.3~7重量部である。配合量が0.1重量部未満では十分な感度が得られないことがあり、一方、10重量部超では、溶解性が低下し、析出して露光後のパターンの解像性が極端に低下することがある。また、塗膜表面での光吸収が増加して、塗膜下部での光硬化が不十分となることがある。

【0094】(D)成分の配合量は、(B)成分の配合量の50重量%以下程度が好ましく、特には30重量%以下程度である。配合量が多すぎると、水現像性、耐水性など、本目的とする特性が損なわれやすい。

【0095】本発明の水溶性感光性樹脂組成物は、

(A)成分、(B)成分に加えて、(C)成分、さらには所望により(D)成分を含み、必要に応じて、さらにレベリング剤、熱重合禁止剤、発色剤、染料、顔料等の着色剤、充填剤、密着性付与剤、可塑剤等を添加してもよい。なお、これら各任意添加成分は、特に限定されるものでなく、従来から公知のものをを用いることができる。

【0096】このようにして得られる本発明のネガ型水溶性感光性樹脂組成物は、従来のクロム系水溶性感光性樹脂組成物での製造装置を変えずに、エッチング用ホトレジスト形成を行うことができる。

【0097】例えば、本発明のネガ型水溶性感光性樹脂組成物をエッチングマスク用ホトレジストとして用いる場合、ニッケル42%含有の42アロイ材、36%含有のインバー材、低炭素アルミキルド鋼、ステンレス、銅等の金属基板上に、(A)成分、(B)成分および

(C)成分を含有する水溶液に、さらには所望により

(D)成分を添加し、さらに必要に応じて溶剤を添加し、混合してホトレジスト用塗布液として塗布し、乾燥、成膜させる。溶剤としては水と相容する有機溶媒が挙げられ、例えばアルコール等が用いられる。次いで、該塗膜上に、所望のパターンを有するパターンマスクを

密着させて露光し、水で現像した後、ベーキング工程を経て、エッチング用ホトレジストとする。なお、シャドウマスクの製造においては、上述したように、基板の両面でパターンが一致するよう位置合わせを行う。これによって電子ビーム用透過孔を形成する。

【0098】塗布手段は特に限定されるものでなく、例えばロールコーター、カーテンフローコーター、スプレーコーター、ディップコーター、バーコーターなど、任意の方法で行うことができる。塗膜厚は乾燥膜厚で1~30μm程度が好ましく、特には3~20μm程度である。

【0099】露光手段は特に限定されるものでなく、例えば超高圧水銀灯、ケミカルランプ、ブラックライト、アーク灯など、任意の手段で行うことができる。好ましくは光重合開始剤の吸収波長と一致する波長を出す露光ランプを選択する。

【0100】現像は、スプレー式、ディップ式、シャワー式など、いずれの方法でもよい。本発明では水のみで現像を行うことができる。水-水溶性溶媒混合溶剤で行うことができるのはもちろんである。本発明では(B)成分を配合したことにより、現像後、光重合性モノマーが現像液表面に浮遊析出することがない。また、引火の危険や臭気の拡散等の問題もない。

【0101】本発明の水溶性感光性樹脂組成物は、特に鉄系合金に対する密着性に優れることから、鉄/ニッケル合金、鉄/クロム合金(ステンレス)等のエッチング用ホトレジスト形成に好適に用いられる。

【0102】

【実施例】以下に本発明の実施例について説明するが、本発明はこれによってなんら限定されるものではない。

【0103】I. (A)成分の調製

セパラブルフラスコに攪拌機、温度計、還流冷却器、滴下ロートを取り付け、ポリメタクリル酸20%水溶液(「ジュリマーAC30H」;日本純薬(株)製)500gを入れ、95℃になったところでトリエチルアミン1.12g、ハイドロキノンモノメチルエーテル0.11g、およびグリシジルメタクリレート47.9gを添加し、9時間反応を行い、水溶性ポリマーを合成した。次いで、水191.6gを添加し、水溶性ポリマー(濃度20重量%水溶液)を調製した。

【0104】II. (B)成分の合成

【0105】(合成例1)エチレングリコール62g、N-メチロールアクリルアミド202g、ハイドロキノンモノメチルエーテル0.25gをフラスコに入れ加熱溶解し、次いでp-トルエンスルホン酸を2.03g添加し、1.5時間攪拌した。次いで、これに水を加え、アンモニア水で中和した後、さらに水で希釈して、縮合生成物(40重量%水溶液)を得た。

【0106】(合成例2)合成例1において、エチレングリコール62gの代わりにジエチレングリコール10

6 g を用い、p-トルエンスルホン酸の添加量を 2.37 g に代えた以外は、合成例 1 と同様にして縮合生成物（40 重量%水溶液）を得た。

【0107】（合成例 3）合成例 1 において、エチレングリコール 62 g の代わりにトリエチレングリコール 150 g を用い、p-トルエンスルホン酸の添加量を 2.7 g に代えた以外は、合成例 1 と同様にして縮合生成物（40 重量%水溶液）を得た。

【0108】（合成例 4）合成例 1 において、エチレングリコール 62 g の代わりに 1, 4-ブタンジオール 90 g を用い、p-トルエンスルホン酸の添加量を 2.25 g に代えた以外は、合成例 1 と同様にして縮合生成物（40 重量%水溶液）を得た。

【0109】（合成例 5）合成例 1 において、エチレングリコール 62 g の代わりにグリセリン 92 g を用い、N-メチロールアクリルアミドの添加量を 202 g から 303 g に代え、p-トルエンスルホン酸の添加量を 3.04 g に代えた以外は、合成例 1 と同様にして縮合生成物（40 重量%水溶液）を得た。

【0110】（合成例 6）合成例 1 において、エチレングリコール 62 g の代わりにトリメチロールプロパン 134 g を用い、N-メチロールアクリルアミドの添加量を 202 g から 303 g に代え、p-トルエンスルホン酸の添加量を 3.36 g に代えた以外は、合成例 1 と同様にして縮合生成物（40 重量%水溶液）を得た。

【0111】（合成例 7）合成例 1 において、エチレングリコール 62 g の代わりにトリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレート 131 g を用い、N-メチロールアクリルアミドの添加量を 202 g から 152 g に代え、p-トルエンスルホン酸の添加量を 2.18 g に代えた以外は、合成例 1 と同様にして縮合生成物（40 重量%水溶液）を得た。

【0112】（合成例 8）合成例 1 において、エチレングリコール 62 g の代わりにペンタエリトリール 68 g を用い、p-トルエンスルホン酸の添加量を 2.08 g に代えた以外は、合成例 1 と同様にして縮合生成物（40 重量%水溶液）を得た。

【0113】（合成例 9）合成例 1 において、エチレングリコール 62 g の代わりに 1, 6-ヘキサジオール 118 g を用い、p-トルエンスルホン酸の添加量を 2.46 g に代えた以外は、合成例 1 と同様にして縮合生成物（40 重量%水溶液）を得た。

【0114】（合成例 10）合成例 1 において、エチレングリコール 62 g の代わりに 1, 3-プロパンジオール 76 g を用い、p-トルエンスルホン酸の添加量を 2.14 g に代えた以外は、合成例 1 と同様にして縮合生成物（40 重量%水溶液）を得た。

【0115】（合成例 11）合成例 1 において、エチレングリコール 62 g の代わりに 1, 3-プロパンジオール 76 g を用い、N-メチロールアクリルアミド 202

g の代わりに N-メトキシメチルメタクリルアミド 258 g を用い、p-トルエンスルホン酸の添加量を 2.57 g に代えた以外は、合成例 1 と同様にして縮合生成物（40 重量%水溶液）を得た。

【0116】（合成例 12）合成例 1 において、N-メチロールアクリルアミド 202 g の代わりに N-メトキシメチルメタクリルアミド 258 g を用い、p-トルエンスルホン酸の添加量を 2.46 g に代えた以外は、合成例 1 と同様にして縮合生成物（40 重量%水溶液）を得た。

【0117】（合成例 13）合成例 1 において、エチレングリコール 62 g の代わりにペンタエリトリール 68 g を用い、N-メチロールアクリルアミド 202 g の代わりに N-メトキシメチルアクリルアミド 172.5 g を用い、p-トルエンスルホン酸の添加量を 1.85 g に代えた以外は、合成例 1 と同様にして縮合生成物（40 重量%水溶液）を得た。

【0118】（合成例 14）合成例 1 において、エチレングリコール 62 g の代わりにペンタエリトリール 68 g を用い、N-メチロールアクリルアミド 202 g の代わりに N-メトキシメチルメタクリルアミド 193.5 g を用い、p-トルエンスルホン酸の添加量を 2.01 g に代えた以外は、合成例 1 と同様にして縮合生成物（40 重量%水溶液）を得た。

【0119】[エッチングマスク用ホトレジスト]

【0120】（実施例 1）

(A) 成分として上記水溶性ポリマー（20 重量%溶液）50 g、(B) 成分として合成例 1 で得た縮合生成物（40 重量%水溶液）22 g、(C) 成分としてベンジルジメチルケタール 0.64 g、(D) 成分としてポリエチレングリコールジアクリレート（エチレンオキシド数 8~9 個）1.9 g、熱重合禁止剤としてメチルハイドロキノン 0.04 g、染料としてメチレンブルー 0.11 g を混合溶解し、アンモニア水溶液で中和してホトレジスト用塗布液を調製した。該塗布液を Fe 基板（厚さ 125 μm）上にバーコーター（No. 30）にて塗布した後、70℃で乾燥し、ネガマスクを介して 5 kW 超高圧水銀灯にて（3.7 mW×20 秒（74 mJ））露光した。次いで水道水にてシャワー現像してホトレジストパターン（光硬化パターン）を得た。これをドライヤーで乾燥した後、230℃で 10 分間ベーキング処理して、45℃、45 ボーメ度の塩化第二鉄溶液に 5 分間浸漬して Fe 基板のエッチングを行った後、水洗、乾燥して、エッチングされた基板（サンプル）を得た。

【0121】（比較例 1）実施例 1 において、合成例 1 で得た縮合生成物（(B) 成分）22 g の代わりにエチレングリコールジアクリレート 8.8 g を用いた以外は、実施例 1 と同様にして塗布液を調製した。

【0122】この塗布液を用いて、実施例 1 と同様に、

Fe基板上に塗布しようとしたところ、エチレングリコールジアクリレートの相溶性が悪く、また塗布性も悪かったため、ホトレジストパターンの形成には至らなかった。

【0123】（比較例2）実施例1において、合成例1で得た縮合生成物（（B）成分）22gの代わりに、エチレングリコール1.8g、およびN-メチロールアクリルアミド7.1gを用いた以外は、実施例1と同様にして塗布液を調製し、これを用いてエッチングされた基板（サンプル）を得た。

【0124】（実施例2～14）実施例1において、（B）成分として、合成例2～14で得た縮合生成物（40重量%水溶液）22gをそれぞれ用いた以外は、実施例1と同様にして、エッチングされた基板（サンプル）を得た。

【0125】上記各サンプルを用いて、下記試験方法により、粘着性、接着性、エッチング性、現像廃液（水面油状分の有無）を評価した。結果を表1に示す。

【0126】（評価方法）

【0127】〔粘着性〕上記実施例1～14、および比較例2で形成した、露光前（乾燥後）の塗膜表面にネガマスクを密着させ、剥した時のネガマスクの剥れ具合により評価した。

【0128】なお、粘着性が低いほど、感光性樹脂組成成分の塗膜表面への溶出が少なく、ネガマスクが塗膜表面と接着してしまう不具合を防止し、均一なコンタクト\*

\*露光を行うことができるので好ましい。

【0129】〔接着性〕上記実施例1～14、および比較例2で形成した、ベーキング処理後のホトレジストパターンについて、金属基板との接着性の状態を目視にて観察した。

【0130】なお、接着性が良好であることが、後続のエッチング処理工程におけるマスクとしての働きを有するため好ましい。

【0131】〔エッチング性〕上記実施例1～14、および比較例2で形成したエッチングサンプルについて、基板のエッチング状態を目視にて観察した。

【0132】なお、ホトマスクどおりの寸法にエッチングが行われ、フリンジ等のパターン欠陥がほとんどみられなかったものを「良好」、エッチングパターンは形成できたもののフリンジ等のパターン欠陥が多くみられたものを「不良」、エッチングパターンが形成できなかったものを「パターン形成されず」として表した。

【0133】〔現像廃液評価〕上記実施例1～14、および比較例2で形成した、レジストパターン形成時の現像廃液の状態を、現像廃液回収用タンク内の現像廃液表面（水面）上における、油状分（分離浮遊物）の有無を目視により観察することで評価した。油状分がないほうが、引火等の危険性が低く、作業場内の環境汚染が少ない点で好ましい。

【0134】

【表1】

	(B)成分（光重合性モノマー）	粘着性	接着性	耐エッチング性	現像廃液評価
実施例1	合成例1	なし	良好	良好	なし
比較例1	エチレングリコールジアクリレート	—	—	—	—
比較例2	エチレングリコール、N-メチロールアクリルアミド	ややあり	膨潤剥離	パターン形成されず	なし
実施例2	合成例2	なし	良好	良好	なし
実施例3	合成例3	なし	良好	良好	なし
実施例4	合成例4	なし	良好	良好	なし
実施例5	合成例5	なし	良好	良好	なし
実施例6	合成例6	なし	良好	良好	なし
実施例7	合成例7	なし	良好	良好	なし
実施例8	合成例8	なし	良好	良好	なし
実施例9	合成例9	なし	良好	良好	なし
実施例10	合成例10	なし	良好	良好	なし
実施例11	合成例11	なし	良好	良好	なし
実施例12	合成例12	なし	良好	良好	なし
実施例13	合成例13	なし	良好	良好	なし
実施例14	合成例14	なし	良好	良好	なし

【0135】上記実施例、比較例の結果から明らかなように、本発明の水溶性感光性樹脂組成物は、粘着性がなく、水溶性、接着性、耐水性、耐エッチング性に優れることが確認された。また、現像タンク液表面に遊離浮遊がないため、臭気によって環境を悪くすることや、引火の危険を引き起こすこともなかった。

#### 【0136】

【発明の効果】以上詳述したように本発明によれば、従来のクロム系水溶性感光性樹脂組成物の代替となる非クロム系の感光性樹脂組成物であって、特にCRT用シャ  
ドウマスク、ICチップ搭載用リードフレーム等の製造\*

\*等に好適に適用され、水現像可能でありながら耐水性を有し、酸性エッチングに優れる、ネガ型水溶性感光性樹脂組成物が提供される。本発明の水溶性感光性樹脂組成物は、感光性樹脂組成物に通常要求される感度、解像力、耐エッチング性、密着性等の各種の特性に優れ、かつ加温時のタックフリー性が抜本的に改善されることから、銅配線パターン、ICリードフレーム等のエッチング用ホトレジスト、ドライフィルムホトレジスト、ソルダホトレジスト等の多種類の用途に対して工業的に有利に使用できる。

フロントページの続き

(72)発明者 小畑 健和  
神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東  
京応化工業株式会社内

Fターム(参考) 2H025 AA04 AA07 AA08 AB14 AC01  
AD01 BC83 BC85 BC86 CA00  
FA17  
4J027 AA02 BA07 BA08 BA09 BA14  
BA19 BA20 BA21 BA24 CB10  
CC05 CD10